

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 3 月 11 日 (11.03.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/020086 A1

- (51) 国際特許分類: B01J 19/12
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/010962
(22) 国際出願日: 2003 年 8 月 28 日 (28.08.2003)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ: 特願2002-255973 2002 年 8 月 30 日 (30.08.2002) JP
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 浜松ホトニクス株式会社 (HAMAMATSU PHOTONICS K.K.) [JP/JP]; 〒435-8558 静岡県 浜松市 市野町1126番地の1 Shizuoka (JP).
(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 川上 友則 (KAWAKAMI, Tomonori) [JP/JP]; 〒435-8558 静岡県 浜松市 市野町1126番地の1 浜松ホトニクス株式会社

内 Shizuoka (JP). 李 博 (LI, Bo) [CN/CN]; ハウベイ プロヴァンス、ウハンシティ、ツウツアイ ブロック 8 スビルディング 2-4-6 Hubei Province (CN). 平松 光夫 (HIRAMATSU, Mitsuo) [JP/JP]; 〒435-8558 静岡県 浜松市 市野町1126番地の1 浜松ホトニクス株式会社内 Shizuoka (JP).

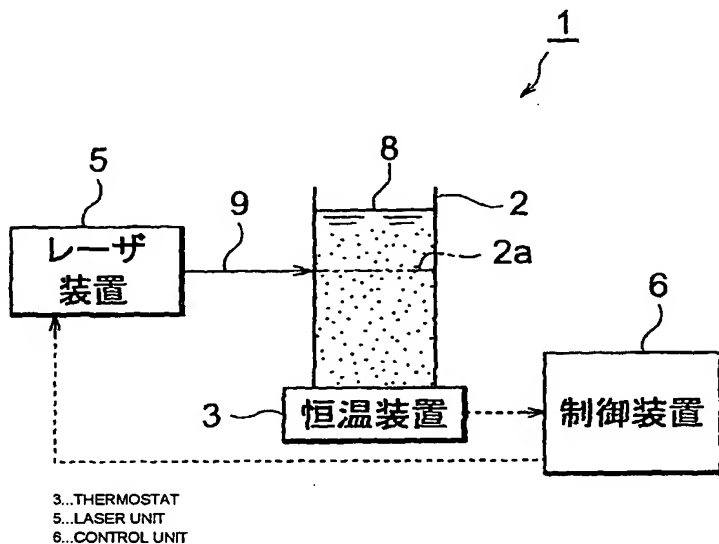
(74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外 (HASEGAWA, Yoshiki et al.); 〒104-0061 東京都 中央区 銀座一丁目10番6号 銀座ファーストビル 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(続葉有)

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING NANOPARTICLE, APPARATUS THEREFOR AND METHOD OF STORING NANOPARTICLE

(54) 発明の名称: ナノ粒子の製造方法及び製造装置、並びにナノ粒子の保存方法



(57) Abstract: A process for producing nanoparticles, comprising irradiating laser beam irradiation zone (2a) of particle suspension to be treated (8) with laser beams so as to fracture the suspended particles at the laser beam irradiation zone (2a) into nanoparticles, wherein the laser beam irradiation zone (2a) of the suspension to be treated (8) is cooled. Each of the suspended particles is entirely cooled by cooling of the suspension to be treated (8). When the laser beam irradiation zone (2a) of the suspension to be treated (8) is irradiated with laser beams, laser beams are absorbed into the surface of suspended particles at the laser beam irradiation zone (2a). At that time, since the suspension to be treated (8) is cooled, a significant temperature difference occurs between the internal part and surface of suspended particles and between the surface of suspended particles and the suspension to be treated at the laser beam irradiation zone (2a), so that conversion to nanoparticles at high efficiency can be realized.

(57) 要約: 本発明は、懸濁粒子で懸濁された被処理液 8 のレーザ光照射部位 2 a にレーザ光を照射しレーザ光照射部位 2 a での懸濁粒子を粉碎してナノ粒子を製造するナノ粒子製造方法において、被処理液 8 のレーザ光照射部位 2 a を冷却する。この場合、被処理液 8 が冷却されることで各懸濁粒子が全体にわたって冷却される。この被処理液 8 の部位 2 a にレーザ光を照射すると、その部位 2 a において懸濁粒子の表面でレーザ光が吸収される。このとき、被処理液 8 は冷却されているため、レーザ光照射部位 2 a においては、懸濁粒子の内部と表面、及び懸濁粒子の表面と被処理液との間に顕著な温度差が生じて、高効率なナノ粒子化が実現される。



(84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 *PCT* ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明細書

ナノ粒子の製造方法及び製造装置、並びにナノ粒子の保存方法

技術分野

- 5 【０００１】 本発明は、ナノ粒子の製造方法及び製造装置、並びにナノ粒子の保存方法に係り、より詳しくは、懸濁粒子で懸濁された被処理液のレーザ光照射部位にレーザ光を照射することによりレーザ光照射部位における懸濁粒子を粉碎してナノ粒子を製造するナノ粒子の製造方法及び製造装置、並びにナノ粒子の保存方法に関する。

背景技術

- 10 【０００２】 ナノ粒子化は、極端な表面積の増大をもたらす。このため、ナノ粒子とその周囲との反応性が高まり、且つ物質固有の性質が出現しやすくなる。また、粒子が難溶性・不溶性の物質である場合、そのナノ粒子化によりナノ粒子を溶媒中に擬似的に可溶化した状態（ナノ粒子が溶媒中に懸濁している状態であるが、光散乱がないため擬似的に可溶化しているように見える状態）にすることもできる。

15 【０００３】 このため、ナノ粒子化の技術は、新しい物質の調合方法を提供できる可能性があり、幅広い分野での応用が期待される。

- 20 【０００４】 このようなナノ粒子化方法として、従来、特開２００１－１１３１５９号公報に開示されるものが知られている。同公報には、有機化合物を溶媒中に分散させた後、レーザ光を照射することによって、この有機化合物の微粒子（ナノ粒子）を得るナノ粒子化方法が開示されている。

発明の開示

25 【０００５】 しかし、上記従来 of 公報に記載のナノ粒子化方法は、ナノ粒子化の効率が未だ十分でないという課題を有していた。

25 【０００６】 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、高効率なナノ粒子化を実現できるナノ粒子の製造方法及び製造装置並びにナノ粒子の保存方法

を提供することを目的とする。

【0007】 本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意研究を重ねた結果、レーザ光照射部位を冷却してレーザ光を照射することによりナノ粒子化の効率が非常に上がることを見出し、本発明を完成するに至った。

5 【0008】 すなわち、本発明によるナノ粒子の製造方法は、懸濁粒子で懸濁された被処理液のレーザ光照射部位にレーザ光を照射することによりレーザ光照射部位における懸濁粒子を粉碎してナノ粒子を製造するナノ粒子製造工程を含むとともに、レーザ光照射部位にレーザ光を照射する前に、被処理液のレーザ光照射部位を冷却することを特徴とする。

10 【0009】 この発明によれば、被処理液が冷却されることにより、各懸濁粒子が全体にわたって冷却される。この冷却された被処理液のレーザ光照射部位にレーザ光を照射すると、レーザ光照射部位における懸濁粒子の表面でレーザ光が吸収される。このとき、被処理液は冷却されているため、レーザ光照射部位においては、懸濁粒子の内部と表面、及び懸濁粒子の表面と被処理液との間に顕著な
15 温度差が生じる。従って、懸濁粒子が容易に粉碎されて高効率なナノ粒子化が行われる。

 【0010】 また、本発明によるナノ粒子の製造装置は、被処理液を収容する処理チャンバと、被処理液のレーザ光照射部位にナノ粒子製造用レーザ光を照射するナノ粒子製造用レーザ装置と、被処理液のレーザ光照射部位を冷却することが可能な温度調整装置とを備え、懸濁粒子で懸濁された被処理液のレーザ光照射
20 部位にナノ粒子製造用レーザ光を照射することによりレーザ光照射部位における懸濁粒子を粉碎してナノ粒子を製造することを特徴とする。

 【0011】 このような装置によれば、上記したナノ粒子の製造方法を有効に実施できる。すなわちこの装置の発明によれば、温度調整装置により被処理液が
25 低温とされることで、各懸濁粒子が全体にわたって冷却される。そして、ナノ粒子製造用レーザ装置により被処理液のレーザ光照射部位にナノ粒子製造用レーザ

光を照射すると、レーザ光照射部位において、主として懸濁粒子の表面でナノ粒子製造用レーザ光が吸収される。このとき、被処理液は冷却されているため、レーザ光照射部位において、懸濁粒子の内部と表面、及び懸濁粒子の表面と被処理液との間に顕著な温度差が生じる。従って、懸濁粒子が容易に粉碎されて高効率なナノ粒子化が行われる。

【0012】 また本発明によるナノ粒子の保存方法は、ナノ粒子が懸濁された被処理液を固相状態で保存することを特徴とする。この保存方法によれば、ナノ粒子が懸濁された状態を長期間保存することが可能となる。

図面の簡単な説明

【0013】 図1は、ナノ粒子の製造装置の一実施形態を示す概略図である。

【0014】 図2は、ナノ粒子の製造装置の他の実施形態を示す概略図である。

【0015】 図3は、処理チャンバを部分的に示す斜視図である。

【0016】 図4は、実施例1及び比較例1, 2に係る吸光度の測定結果を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

【0017】 以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

【0018】 図1は、本発明に係るナノ粒子の製造装置の第1実施形態を示す概略図である。図1に示すように、ナノ粒子の製造装置1は、懸濁粒子で懸濁された被処理液8を収容する処理チャンバ2と、処理チャンバ2内の被処理液8を室温以下の低温まで冷却することが可能であり且つ被処理液8を急冷することが可能な恒温装置（温度調整装置）3と、処理チャンバ2内の被処理液8を攪拌する攪拌装置（図示せず）とを備えている。

【0019】 またナノ粒子の製造装置1は、処理チャンバ2のレーザ光照射部位2aにナノ粒子製造用レーザ光9を照射し、懸濁粒子を粉碎してナノ粒子を製造するナノ粒子製造用レーザ装置5と、恒温装置3及びレーザ装置5を制御する

制御装置 6 を備えている。なお、被処理液 8 としては、例えば水にバナジルフタロシアニン（以下、「VOPc」という）粒子を懸濁させたものが用いられる。

【0020】 処理チャンバ 2 は、ナノ粒子製造用レーザ装置 5 から出射されるレーザ光 9 の波長に対して透明な材質のもの、例えば石英などが用いられる。攪拌装置は、例えばマグネットスターラと、攪拌子とで構成される。また恒温装置 3 としては、例えば、ペルチェ素子を利用した冷却装置や液体窒素を利用した急冷装置等を使用することが好適である。

【0021】 ナノ粒子製造用レーザ装置 5 は、400～180 nm の波長のレーザ光を出射するものであることが好ましい。波長が 400 nm より長いと、ナノ粒子化の効率が低下する傾向があり、180 nm より短いと、レーザ照射の光エネルギーが溶媒、例えば水に吸収される傾向がある。ナノ粒子製造用レーザ装置 5 はレーザ光源を備えている。レーザ光源として例えば Nd : YAG レーザが用いられる場合、Nd : YAG レーザの基本波長が 1064 nm であるため、この光を第 3 高調波の光（波長 355 nm）に変換すべく、レーザ装置 5 は、非線形光学結晶 KDP を含む高調波ユニットを更に備える必要がある。なお、レーザ光源として、エキシマーレーザ（193 nm、248 nm、308 nm、351 nm）や窒素レーザ（337 nm）を用いることも可能である。

【0022】 制御装置 6 は、例えば恒温装置 3 の温度が所定値以下となった場合にレーザ装置 5 を作動させるように制御し、恒温装置 3 の温度が所定値を超える場合にレーザ装置 5 を停止するように、高効率のナノ粒子化処理を常に維持できるように被処理液の温度制御、レーザ照射有無の制御、照射時間等の制御を行う。

【0023】 次に、上記ナノ粒子の製造装置 1 を用いたナノ粒子の製造方法について説明する。

【0024】 まず、ナノ粒子化すべき懸濁粒子で懸濁された被処理液 8 を処理チャンバ 2 内に投入する。そして、攪拌装置により被処理液 8 を攪拌する。これ

により、被処理液 8 における懸濁粒子の懸濁状態が維持される。

【0025】 次に、恒温装置 3 により被処理液 8 を冷却する。これにより、各懸濁粒子が全体にわたって冷却される。このとき、被処理液 8 は、室温以下、好ましくは 10℃以下まで低温化される。

- 5 【0026】 温度が所定の温度以下まで低下したら、制御装置 6 によりレーザ装置 5 を作動し、レーザ装置 5 からのレーザ光 9 を、処理チャンバ 2 内に收容された被処理液 8 のレーザ光照射部位 2 a に照射する（ナノ粒子製造工程）。このとき、レーザ光照射部位 2 a においては、主として懸濁粒子の表面でレーザ光が吸収される。このとき、被処理液は所定の温度以下の低温とされているため、懸濁
- 10 粒子の内部と表面、及び懸濁粒子の表面と被処理液との間に顕著な温度差が生じる。従って、懸濁粒子が容易に粉碎され、高効率なナノ粒子化が実現される。

- 【0027】 こうしてナノ粒子が生成されると、ナノ粒子は光を散乱しにくくなるため、ナノ粒子化が進むにつれて、擬似的可溶化状態、すなわち透明な状態となっていく。このため、ナノ粒子の生成は、被処理液の透明度によって判別することが可能である。
- 15

【0028】 また、パルスの繰り返し周波数は、処理効率を考慮すると高い繰り返し周波数が好ましい。ただし、高い周波数では被処理液を加熱するため、恒温装置の性能を維持できる範囲の加熱エネルギーになるようなパルスの繰り返し周波数にする必要がある。

- 20 【0029】 上記のようにして生成されたナノ粒子は通常、活性を有している。このため、ナノ粒子生成後にレーザ装置 5 を停止し、この状態でしばらく放置すると、ナノ粒子が凝集を起こしてしまう。そこで、ナノ粒子の凝集を阻止し、ナノ粒子の分散状態を保持する必要がある。

- 【0030】 このためには、ナノ粒子生成後に、恒温装置 3 により被処理液 8
- 25 を急冷凝固する（急冷凝固工程）。これにより、ナノ粒子の懸濁状態を長時間にわたって保持することができる。

【0031】 ここで、急冷とは、レーザ光照射部位の凝固進行速度がナノ粒子のブラウン運動速度よりも速い速度で被処理液を冷却する状態を示している。この状態を満たさない緩やかな冷却凝固では、ナノ粒子が凝固した固相中に取り込まれる確率が低くなり、よって凝固していない液相中で凝集する傾向がある。

5 【0032】 ナノ粒子を保存する場合は、急冷凝固した後、被処理液 8 の凝固点以下の温度に保持すればよい。すなわち、被処理液 8 を固相状態にして保持すればよい。従って、急冷凝固した後は、通常の冷凍庫に保管すれば十分である。これによりナノ粒子を、長期間にわたって懸濁された状態で保存することができる。

10 【0033】 次に、本発明のナノ粒子製造装置の第 2 実施形態について説明する。

15 【0034】 図 2 は、本発明に係るナノ粒子製造装置の第 2 実施形態を示す概略図である。図 2 に示すように、本実施形態のナノ粒子製造装置 10 は、第 1 に、処理チャンバ 2 を移動させる XYZ ステージ 11 と、処理チャンバ 2 内における被処理液 8 が凝固体とされた時にその凝固体におけるレーザ光照射部位 2a を解凍する解凍用レーザ装置 12 と、解凍されたレーザ光照射部位 2a の中心に、レーザ光の光捕捉作用により懸濁粒子を集める光捕捉用レーザ装置 13 と、解凍用レーザ装置 12、光捕捉用レーザ装置 13 及びナノ粒子製造用レーザ装置 5 からの各レーザ光を被処理液の同一部位に照射する光学系 16 とを更に備える点で
20 第 1 実施形態のナノ粒子製造装置 1 と相違する。

25 【0035】 ここで、解凍用レーザ装置 12 としては、被処理液もしくは懸濁粒子において吸収のある波長のレーザ光を出射するものが好ましい。例えば懸濁粒子が VOPc である場合、VOPc は、500～900 nm の波長域の光を吸収するため、解凍用レーザ装置 12 としては、例えばアルゴンイオンレーザ（488 nm、514 nm）が用いられる。また光捕捉用レーザ装置 13 としては、被処理液もしくは懸濁粒子において吸収の無い波長のレーザ光を出射するものが

好ましい。例えば懸濁粒子がVOPcである場合、VOPcは、500～900 nmの波長域の光を吸収するため、光捕捉用レーザー装置13としては、例えばYAGレーザー(1064 nm)が用いられる。

【0036】 また、ナノ粒子製造用レーザー装置5と処理チャンバ2のレーザー光照射部位2aとを結ぶ線上、すなわち光軸17上には、光学系16として、例えば第1ハーフミラー14及び第2ハーフミラー15が配置されている。そして、解凍用レーザー装置12から出射される解凍用レーザー光は、第1ハーフミラー14で反射され、ナノ粒子製造用レーザー装置5の光軸17を通り、上記レーザー光照射部位2aと同一部位に照射されるようになっている。また光捕捉用レーザー装置13から出射される光捕捉用レーザー光も、第2ハーフミラー15で反射され、ナノ粒子製造用レーザー装置5の光軸17を通り、上記レーザー光照射部位2aと同一部位に照射されるようになっている。

【0037】 更に、ナノ粒子製造装置10においては、XYZステージ11を動かすことで、処理チャンバ2におけるレーザー光照射部位2aを自由に変更することができる。

【0038】 第2に、ナノ粒子製造装置10は、制御装置6が、恒温装置3及びXYZステージ11に連動してナノ粒子製造用レーザー装置5、解凍用レーザー装置12及び光捕捉用レーザー装置13を制御する点でも第1実施形態のナノ粒子製造装置1と相違する。

【0039】 本実施形態のナノ粒子製造装置10においては、以下のようにして懸濁粒子のナノ粒子化を行う。

【0040】 すなわち、まず、XYZステージ11を動かして処理チャンバ2におけるレーザー光照射部位2aを決定する。レーザー照射部位2aは、図3に示すように、レーザー光が通過する領域である。次に、恒温装置3により被処理液8の全体を冷却凝固して凝固体とする(冷却凝固工程)。この後は、この温度を保持する。

【0041】 続いて、解凍用レーザー装置12を作動し、解凍用レーザー光を出射する。すると、解凍用レーザー光は、第1ハーフミラー14で反射されて凝固体におけるレーザー光照射部位2aに照射される。これにより、レーザー光照射部位2aにおける被処理液8若しくは懸濁粒子によって解凍用レーザー光が吸収され、熱が発生し、この熱によりレーザー光照射部位2aが解凍される（解凍工程）。

【0042】 次に、解凍用レーザー装置12を作動したまま、光捕捉用レーザー装置13を作動し、光捕捉用レーザー光を出射する。すると、光捕捉用レーザー光は、第2ハーフミラー15で反射された後、レーザー光照射部位2aに照射される（光捕捉工程）。このとき、解凍されたレーザー照射部位2aに存在する大粒径の懸濁粒子が光捕捉用レーザー光の光捕捉作用により光軸（レーザー照射部位の中心）17上に集まる。光捕捉作用は、大粒径の粒子ほど大きく、これにより大粒径粒子の光軸17上への選択的配置が可能になる。よって、レーザー光照射部位2aの光軸17上における懸濁粒子の密度が高くなる。このような技法は、レーザー照射部位以外の部分で生じるナノ粒子同士の凝集を阻止するとともに、局所部位のみの解凍であるために比較的簡単に冷却処理できるメリットがある。

【0043】 最後に、解凍用レーザー装置12及び光捕捉用レーザー装置13を作動したまま、ナノ粒子製造用レーザー装置5を作動させる。すると、ナノ粒子製造用レーザー光は、第1ハーフミラー14及び第2ハーフミラー15を順次透過してレーザー光照射部位2aに照射される（ナノ粒子製造工程）。このとき、レーザー光照射部位2aにおける懸濁粒子が高密度状態となっている。またレーザー光照射部位2aの中心は通常、レーザー光の強度が大きくなっている。このため、ナノ粒子製造用レーザー装置5により、レーザー光照射部位2aにナノ粒子製造用レーザー光を照射すると、より高効率の光粉碎が実現できる。

【0044】 ナノ粒子化処理後は、解凍用レーザー装置12、光捕捉用レーザー装置13及びナノ粒子製造用レーザー装置5によるレーザー光の照射を止める（レーザー照射停止工程）。これにより、解凍していた部分の冷却が始まり、局所であるため

に自然と急冷凝固する。これにより、この凝固体を被処理液の凝固点以下の低温で保持することで、ナノ粒子の懸濁状態を長時間にわたって保持できる。

【0045】 本発明は、前述した第1及び第2実施形態に限定されるものではない。例えば上記実施形態では、懸濁粒子として有機化合物であるVOPcが用いられているが、懸濁粒子は、VOPcに限らず、他の有機化合物であってもよい。他の有機化合物としては、例えば不溶性薬剤であるイブプロフェン (ibuprofen)、クロベタゾンブチレート (clobetasone butyrate) 等が挙げられる。

【0046】 また、上記実施形態では、VOPcを懸濁させる溶媒として水を用いているが、懸濁粒子と溶媒はこれらの組合せに限定されるものではなく、懸濁粒子が溶媒に懸濁される組合せであればよい。

【0047】 ~~更に、~~上記実施形態においては、被処理液にナノ粒子製造用レーザー光を照射する前に、界面活性剤（例えば、イオン性界面活性剤としてSDS、イオン化しない非イオン性界面活性剤としてIgepal、医薬品への添加が認められているTweenなど）を添加することが好ましい。この場合、ナノ粒子製造用レーザー光を被処理液に照射する時により高効率なナノ粒子化が行われる。また、レーザー光照射後は、生成されたナノ粒子同士の凝集が十分に阻止される。

【0048】 また、上記実施形態では、保存されるナノ粒子として、上記ナノ粒子の製造方法で製造されたナノ粒子が用いられているが、本発明のナノ粒子の保存方法で保存されるナノ粒子は、上記ナノ粒子の製造方法で製造されたナノ粒子にのみ限定されるものではなく、上記ナノ粒子の製造方法以外の製造方法で製造されたナノ粒子であってもよい。

【0049】 次に、実施例により、本発明の内容をより具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。

【0050】 （実施例1）

【0051】 VOPcの粉体を水中に懸濁したサンプル溶液（VOPc：0.

5 mg/ml) を 10 mm × 10 mm × 40 mm の石英角セルに 3 ml 分注した後、恒温装置 (HITACHI 製 131-0040 温度表示付恒温セルホルダ) を用いて、サンプル溶液の温度を 5℃ まで低下させた。

5 【0052】 そして、Nd:YAG レーザの 3 倍高調波 (80 mJ/cm² Pulse、FWHM=4 ns、20 Hz) を、サンプル溶液に 15 分間照射した。その結果、サンプル溶液全体が透明となった。このため、VOPc のナノ粒子化が進行し、ナノ粒子の擬似的可溶化が起こったものと考えられる。

10 【0053】 そこで、レーザ光照射後のサンプル溶液の吸光度を、吸光度測定装置により測定した。結果を図 4 に示す。図 4 に示すように、吸光度は、VOPc の吸収波長である 500 ~ 900 nm 付近で顕著に大きくなっていることが分かった。被処理液中に懸濁されている VOPc 粒子が微細化すると、表面積の増大により粒子固有の光吸収は大きくなることから、光照射処理によりナノ粒子が効率よく生成されていることが分かる。なお、4 つの吸光度曲線のうち最も下にある吸光度曲線は、レーザ光照射前のものである。

15 【0054】 次に、サンプル溶液においてナノ粒子の擬似的可溶化状態を保持するため、恒温装置によりサンプル溶液の凝固進行速度がナノ粒子のブラウン運動速度よりも速くなるように液体窒素による急冷を行った。その結果、サンプル溶液は、透明のまま凝固していた。このことから、このような急冷を行うことにより、ナノ粒子の擬似的可溶化状態が保持され、ナノ粒子の凝集が十分に防止できたものと考えられる。

20 【0055】 なお、本実施例でレーザ光照射したサンプル溶液を、通常の冷蔵庫に入れて冷却したところ、凝固体—被処理液間の界面において不透明な箇所が確認され、せっかく得られたナノ粒子擬似的可溶化状態が大きく損なわれた。このことから、通常の冷却では、被処理液の凝固進行速度がナノ粒子のブラウン運動速度よりも遅く、ナノ粒子が凝固した固相中に取り込まれる確率が低くなり、凝固していない液相中でナノ粒子の凝集が生じてしまうものと考えられる。

【0056】 (比較例1)

5 【0057】 サンプル溶液の温度を35℃にした以外は実施例1と同様にしてVOPcをナノ粒子化した。そして、実施例1と同様にしてサンプル溶液の吸光度を測定した。結果を図4に示す。図4に示すように、吸光度は、実施例1に比べてかなり低くなっていることが分かる。このことから、光照射処理後のナノ粒子の生成効率は不十分であると考えられる。

【0058】 (比較例2)

10 【0059】 サンプル溶液の温度を70℃に加熱した以外は実施例1と同様にしてVOPcをナノ粒子化した。そして、実施例1と同様にしてサンプル溶液の吸光度を測定した。結果を図4に示す。図4に示すように、吸光度は、実施例1に比べてかなり低いことはもちろん、比較例1に比べてもかなり低くなっていることが分かる。このことから、光照射処理後のナノ粒子の生成効率は不十分であると考えられる。

【0060】 (実施例2)

15 【0061】 本実施例では、図2の装置を用いて、以下のようにしてVOPcのナノ粒子化処理を行った。

20 【0062】 まず、XYZステージ11を動かして10mm×10mm×40mmの石英角セルにおけるレーザ光照射部位を決定した。次いで、バナジルフタロシアニン(VOPc)の粉体を水中に懸濁したサンプル溶液(VOPc: 0.5mg/ml)を石英角セルに3ml分注した。その後、実施例1と同じ恒温装置を用いて、サンプル溶液を-5℃まで冷却凝固して凝固体を得た。

【0063】 続いて、解凍用レーザ装置12としてアルゴンイオンレーザ(514nm)を用い、上記レーザ光照射部位に解凍用レーザ光を照射した。

25 【0064】 次に、光捕捉用レーザ装置13としてのYAGレーザ(1064nm)を用いて、光捕捉用レーザ光を出射し、上記レーザ光照射部位に光捕捉用レーザ光を照射した。

【0065】 最後に、ナノ粒子製造用レーザ装置5としてNd:YAGレーザの第3高調波の光(波長355nm)を用いて、ナノ粒子製造用レーザ光をレーザ光照射部位に照射した。10秒間照射後、凝固体のレーザ光照射部位が透明化した。この結果は、照射レーザの断面積を考慮して実施例1と比較すると、3mlの全被処理液を処理するために実施例1では15分間、実施例2では7～8分間で透明化処理が完了したことから、実施例1の場合よりも高効率でナノ粒子化が起こったことを示している。

【0066】 ナノ粒子化処理後は、アルゴンイオンレーザ、YAGレーザ及びNd:YAGレーザの第3高調波によるレーザ光の照射を止めた。その結果、レーザ光照射部位は透明のままであった。このことから、解凍箇所の急冷により、ナノ粒子の擬似的可溶化状態が保持され、ナノ粒子の凝集は十分に防止できたものと考えられる。

産業上の利用可能性

【0067】 以上説明したように、本発明のナノ粒子の製造方法及び製造装置は、被処理液の低温化により、高効率なナノ粒子化を実現可能な製造方法及び製造装置として利用可能である。更に、ナノ粒子化処理後の急冷凝固により、ナノ粒子の懸濁状態の長期保持が可能となる。

【0068】 また、本発明のナノ粒子の保存方法は、ナノ粒子が懸濁された状態を長期間保存することが可能な保存方法として利用可能である。

請求の範囲

1. 懸濁粒子で懸濁された被処理液のレーザ光照射部位にレーザ光を照射することにより前記レーザ光照射部位における前記懸濁粒子を粉碎してナノ粒子を製造するナノ粒子製造工程を含むとともに、

5 前記レーザ光照射部位にレーザ光を照射する前に、前記被処理液の前記レーザ光照射部位を冷却することを特徴とするナノ粒子の製造方法。

2. 前記ナノ粒子製造工程の後に、前記レーザ光照射部位を急冷凝固させる急冷凝固工程を更に含むことを特徴とする請求項 1 に記載のナノ粒子の製造方法。

10 3. 前記急冷凝固工程において、前記レーザ光照射部位の凝固進行速度がナノ粒子のブラウン運動速度よりも速い冷却速度で急冷凝固することを特徴とする請求項 2 に記載のナノ粒子の製造方法。

4. 前記ナノ粒子製造工程の前に、前記被処理液を冷却凝固させて凝固体を得る冷却凝固工程と、

15 前記凝固体の前記レーザ光照射部位に解凍用レーザ光を照射し、前記レーザ光照射部位を解凍させる解凍工程と、

前記レーザ光照射部位に光捕捉用レーザ光を照射し、前記光捕捉用レーザ光の光捕捉作用により前記懸濁粒子を前記レーザ光照射部位の中心に集める光捕捉工程と、

20 を更に含むことを特徴とする請求項 1 に記載のナノ粒子の製造方法。

5. 前記ナノ粒子製造工程の後に、前記解凍用レーザ光、前記光捕捉用レーザ光及び前記ナノ粒子製造用レーザ光の照射を止めるレーザ照射停止工程を更に含むことを特徴とする請求項 4 に記載のナノ粒子の製造方法。

6. 被処理液を収容する処理チャンバと、

25 前記被処理液のレーザ光照射部位にナノ粒子製造用レーザ光を照射するナノ粒子製造用レーザ装置と、

前記被処理液の前記レーザ光照射部位を冷却することが可能な温度調整装置とを備え、

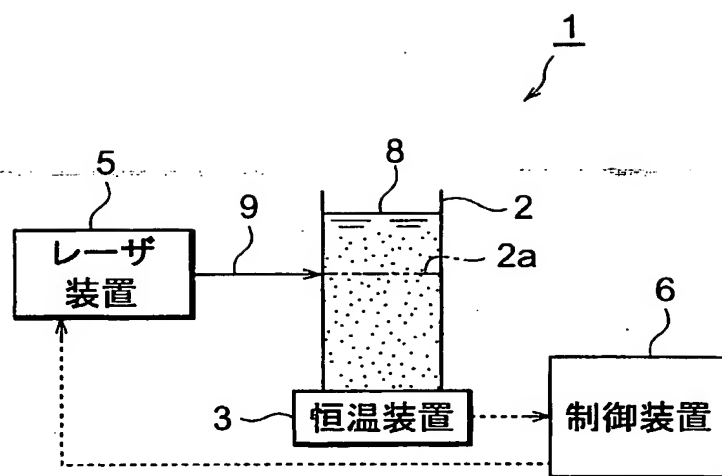
- 5 懸濁粒子で懸濁された前記被処理液の前記レーザ光照射部位に前記ナノ粒子製造用レーザ光を照射することにより前記レーザ光照射部位における前記懸濁粒子を粉碎してナノ粒子を製造することを特徴とするナノ粒子の製造装置。

7. 前記レーザ光照射部位が前記被処理液の冷却凝固により凝固体とされる時に前記レーザ光照射部位に解凍用レーザ光を照射して前記レーザ光照射部位を解凍する解凍用レーザ装置と、

- 10 前記レーザ光照射部位に光捕捉用レーザ光を照射し、前記懸濁粒子を前記レーザ光照射部位の中心に集める光捕捉用レーザ装置と、
を更に備えることを特徴とする請求項6に記載のナノ粒子の製造装置。

8. ナノ粒子が懸濁された被処理液を固相状態で保存することを特徴とする、ナノ粒子の保存方法。

図1



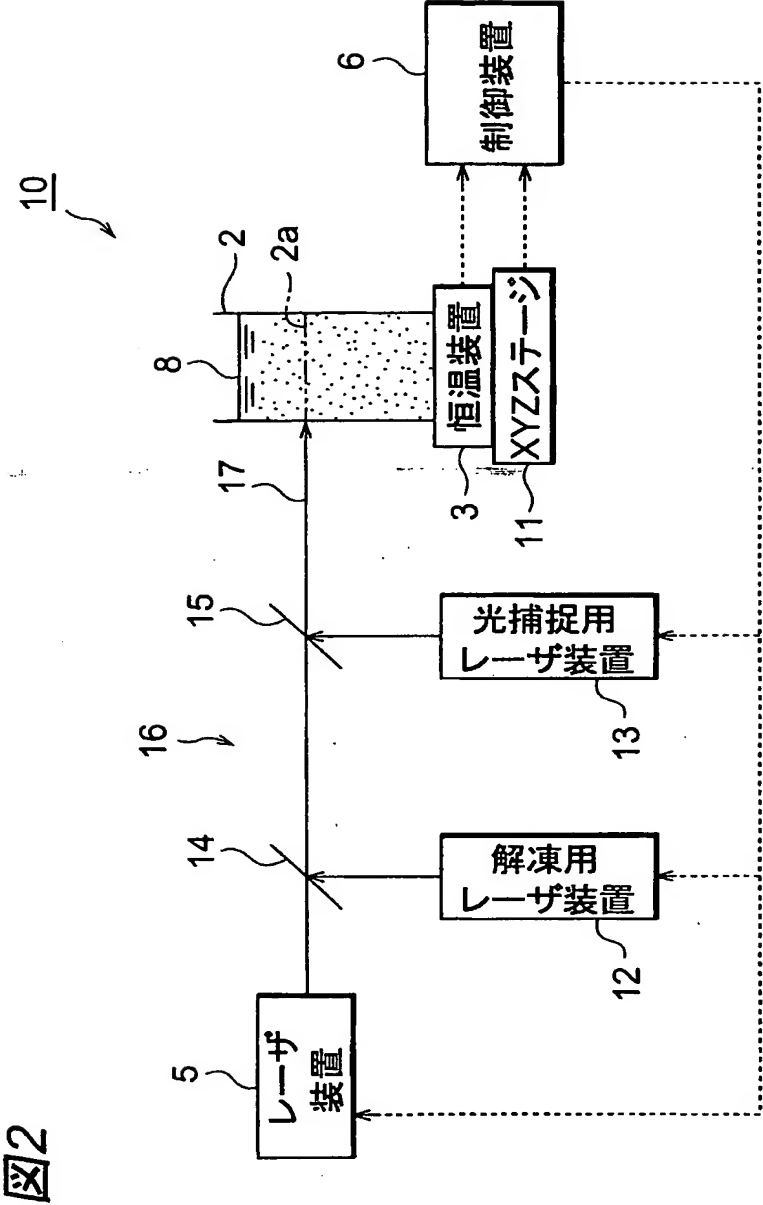


図3

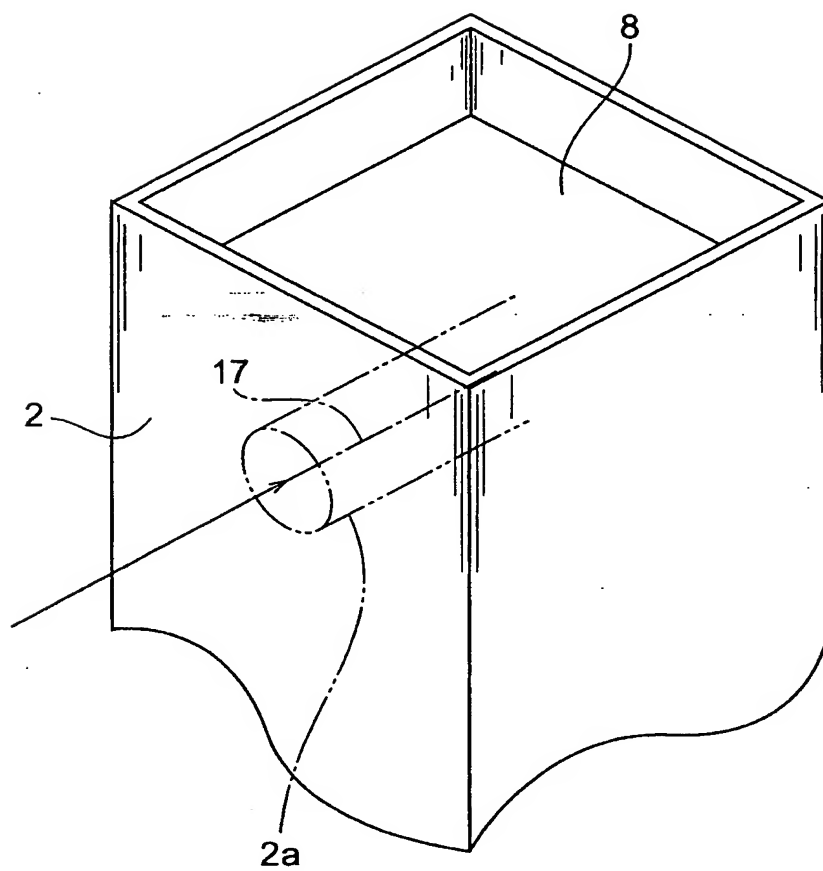
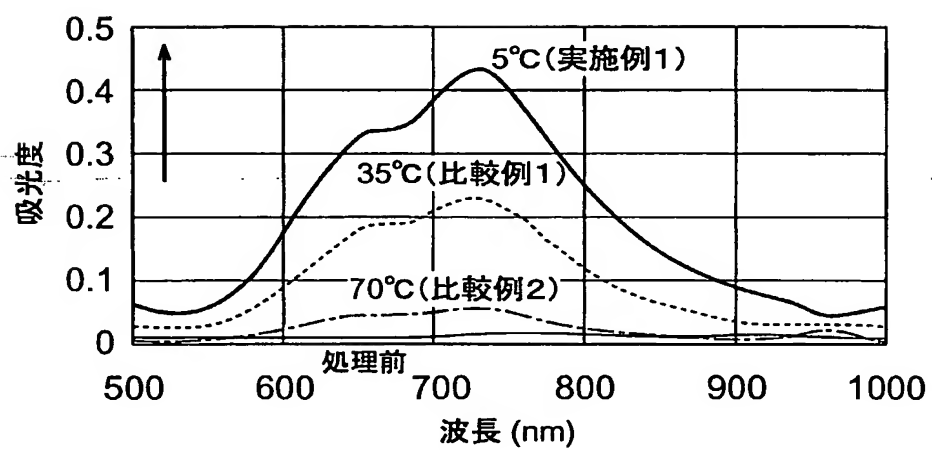


図4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/10962

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ B01J19/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ B01J19/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI (DIALOG)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-113159 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 24 April, 2001 (24.04.01), (Family: none)	1-7
A	JP 9-171920 A (Bridgestone Corp.), 30 June, 1997 (30.06.97), (Family: none)	1-7
A	US 5582957 A (EASTMAN KODAK CO.), 10 December, 1996 (10.12.96), & JP 8-272052 A	8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 26 November, 2003 (26.11.03) Date of mailing of the international search report 09 December, 2003 (09.12.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B01J19/12

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B01J19/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996
日本国公開実用新案公報	1971-2003
日本国登録実用新案公報	1994-2003
日本国実用新案登録公報	1996-2003

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI (DIALOG)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2001-113159 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2001. 04. 24 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 9-171920 A (株式会社ブリヂストン) 1997. 06. 30 (ファミリーなし)	1-7
A	US 5582957 A (EASTMAN KODAK CO) 1996. 12. 10 & JP 8-272052 A	8

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26. 11. 03

国際調査報告の発送日

09.12.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

豊永 茂弘



4Q

8418

電話番号 03-3581-1101 内線 3466

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.